

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

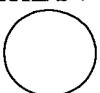
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP00/08660



Bescheinigung

Die Elenac GmbH in Kehl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

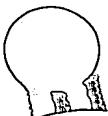


"Verfahren zur Polymerisation von Olefinen"

am 14. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die BASF AG in Ludwigshafen/Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.



Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 F und C 07 F der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. April 2000

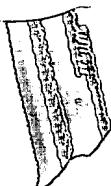
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Dr. Brand".

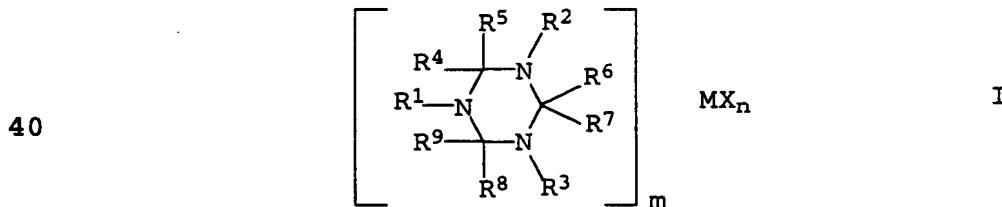
PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Aktenzeichen: 199 22 048.4

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-  
5 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten  
Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymeri-  
sation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, wel-  
ches die folgenden Komponenten enthält:
  - 10 (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei  
substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohe-  
xan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen  
eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch  
Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
  - 15 (B) gewünschtenfalls eine Aktivatorverbindung.
2. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-  
einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbin-  
20 dungen bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5  
bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die  
folgenden Verfahrensschritte enthält:
  - 25 (a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit  
einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten  
1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit einer Aktivator-  
verbindung (B),
  - 30 (b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit  
den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Poly-  
merisationsbedingungen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen For-  
35 mel I



einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

5 M ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,

10 R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, ein Rest R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen kann,

15 15 X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

m 1 oder 2,

25 n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M entspricht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems ist.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 6 des Periodensystems ist.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist.
- 40 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen einsetzt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) ein Alumoxan einsetzt.
- 5 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) ein Boran oder Borat mit mindestens 2 substituierten Arylresten einsetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,  
10 mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist.
12. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist.  
15
13. Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß m gleich 2 ist und ein Rest R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanrings im Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellt.  
20
14. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, 12 oder 13 bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.  
25
15. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß Anspruch 12 zur Trimerisierung von Olefinen.  
30

35

40

45

## Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

## Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

10 Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren, welches bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar durchgeführt wird, die Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, die Verwendung solcher Übergangsmetallkomplexe zur Trimerisierung von Olefinen  
15 sowie Übergangsmetallkomplexe mit speziell substituierten Triaza-cyclohexanliganden.

Katalysatorsysteme mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, gewinnen bei der 25 Polymerisation von Olefinen immer mehr an Bedeutung. Diese Katalysatorsysteme führen zu Polymerisaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen, was in besonders günstigen mechanischen Eigenschaften resultiert. Unter diesen Single-Site-Katalysatoren haben besonders die Metallocen-Katalysatoren bisher technische 30 Bedeutung erlangt. Viele Metallocen-Katalysatoren sind jedoch nur durch vielstufige Synthesen zu erhalten und stellen daher einen beträchtlichen Kostenfaktor bei der Olefinpolymerisation dar.

Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschiedliche Substitutionen unterscheiden, sind seit langem bekannt und werden technisch vielseitig verwendet, da sie aus einfachen Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispielsweise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die 35 Verwendung von Triazacyclohexan und seinen Derivaten als Liganden bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispielsweise in N.L. Armanasco, M.V. Baker, M.R. North, B.W. Skelton,  
40 A.H. White, J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1997), 1363-1368;  
H. Schumann, Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043;  
R.D. Köhn, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994),  
45

1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber. 129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem. 520 (1996), 121-129; Inorg. Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333. Triazacyclohexankomplexe bei der Polymerisation von Olefinen waren jedoch bis vor kurzem unbekannt.

Auf dem 215. ACS National Meeting, 29. März - 2. April 1998 in Dallas, Texas, berichtete einer der Erfinder der vorliegenden Patentanmeldung über erste Versuche zur Polymerisation von Ethylen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex mit Methylalumoxan als Aktivator. Über die Eignung des Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keinerlei Aussagen gemacht, es wurde lediglich die Beobachtung mitgeteilt, daß der Kontakt des Katalysatorsystems mit 1-Hexen selektiv zur Trimerisierung führt.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, zu finden, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wobei dieses Katalysatorsystem in einfacher und kostengünstiger Weise aus einfachen Ausgangsstoffen herstellbar ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten enthält:

(A) einen Komplex eines Übergangsmetall mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und

(B) gewünschtenfalls eine Aktivatorverbindung.

Weiterhin wurde die Verwendung eines derartigen Komplexes eines Übergangsmetalls (A) bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen gefunden.

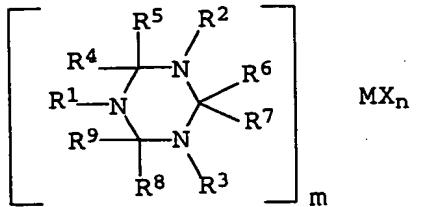
Bestandteil der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 20 bis

300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Verfahrensschritte enthält:

5           (a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetall mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit einer Aktivatorverbindung (B),

10          (b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Polymerisationsbedingungen.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (A) eine Verbindung der 15 allgemeinen Formel I



25          einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

M         Ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,

30         R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen kann,

40         X         Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

45         m         1 oder 2,

n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M entspricht.

Als Übergangsmetalle M kommen dabei insbesondere die Elemente der 5 Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems und insbesondere die Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems in Betracht. Besonders geeignet als Zentralatome der erfundungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe sind die Elemente Titan, Zirkonium, Hafnium, Ver- nadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Rhodium und 10 Nickel. Besonders bevorzugt werden Übergangsmetallkomplexe des Chroms verwendet.

Durch die Variation der Substituenten am Triazacyclohexan-Ring- system lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysator- 15 systems beeinflussen. So läßt sich in der Regel durch die Einführung von Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen des Ringsystems die Katalysatoraktivität steigern. Durch die Zahl und Art der Substituenten läßt sich weiterhin die Zugänglichkeit des Zentralatoms für die zu polymerisierenden Polyolefine beeinflus- 20 sen. Auch dadurch läßt sich die Aktivität des Katalysators, die Selektivität hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, sowie das Molekulargewicht der entstehenden Polymerivate beeinflussen. Die chemische Struk- 25 tur der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten kommen beispielsweise C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl- 30 gruppe als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Aryl- alkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei geminale oder vicinale be- nachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring ver- 35 bunden sein können. Als Si-organische Substituenten kommen ins- besondere Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- rest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Enthält der Übergangsmetallkomplex nur einen Triazacyclohexan-Liganden, ist also m = 1, so kann einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch so ausgebildet sein, daß er eine über ein Brückenglied mit dem Ring- 40 system verbundene donor-funktionelle Gruppe trägt, die ihrerseits eine Koordinationsstelle des Metallatoms besetzt. Als solche donor-funktionellen Gruppen kommen insbesondere stickstoffhaltige Funktionen wie die Dialkylamino-Gruppe in Betracht. Trägt der Übergangsmetallkomplex zwei Triazacyclohexan-Liganden, ist m also gleich 2, so kann auch ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexan-Ringes ein 45 Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen. Als Brücken- glieder kommen alle Brückenglieder in Betracht, wie sie dem Fachmann beispielsweise von ähnlichen Metallocen-Komplexen be-

kannt sind, also insbesondere silyl- oder kohlenstoffhaltige Brückenglieder. Wie bei den Metallocen-Komplexen haben dabei chirale verbrückte Komplexe den Vorteil, daß sie zur Herstellung von syndiotaktischen Polypropylen geeignet sind.

5

Insbesondere zur Herstellung von Polyethylen oder zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit höheren  $\alpha$ -Olefinen sind jedoch auch Triazacyclohexan-Liganden mit einfachen Substitutionsmustern vorteilhaft einsetzbar. So lassen sich beispielsweise 10 mit Übergangsmetallkomplexen, welche nur einen Triazacyclohexan-Ring enthalten, welcher an den Stickstoffatomen mit einfachen C<sub>1</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylresten substituiert ist, sehr gute Polymerisationsergebnisse erzielen. Als Alkylsubstituenten kommen dabei insbesondere Methyl-, Ehtyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Octylreste 15 in Betracht. Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist demgemäß dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -Arylalkyl sind. Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, 20 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl sind. Insbesondere kommen für R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Methyl-Gruppen in Betracht, da derartige Derivate besonders einfach als Kondensationsprodukt von Formaldehyd oder Acetaldehyd mit entsprechenden Aminen herstellbar sind.

25

Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sowie nichtkoordinierende Anionen wie B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> genannt werden. Die Anzahl der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetalls M ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden, sondern kann für jedes bestimmte Übergangsmetall unterschiedliche Werte 30 annehmen. Diese Werte, d.h. die Oxidationsstufe der einzelnen Übergangsmetalle in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann bekannt. So weisen die entsprechenden Komplexe des Titans, des Zirkoniums und des Hafniums insbesondere die Oxidationsstufe +4 auf, Chrom, Molybdän und Wolfram liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor, wogegen Eisen und Nickel vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt werden.

Besonders viele Variationsmöglichkeiten zur Herstellung maßgeschneideter Katalysatorsysteme sind denkbar, wenn das Substitutionsmuster der Komplexliganden unsymmetrisch ist. Bevorzugt sind daher auch Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß mindestens einer der Reste

## 6

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist. Solche unsymmetrisch substituierten Triazacyclohexankomplexe, bzw. die diesen Komplexen zugrunde liegenden Liganden können beispielsweise durch folgende Methoden hergestellt werden:

5

1) Durch Umsetzung eines Gemisches aus zwei primären Aminen (R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> und R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub>) mit Formaldehyd (wässrige Lösung oder Para-formaldehyd), was zu einem Gemisch verschiedener Produkte führt, die wie folgt getrennt werden können:

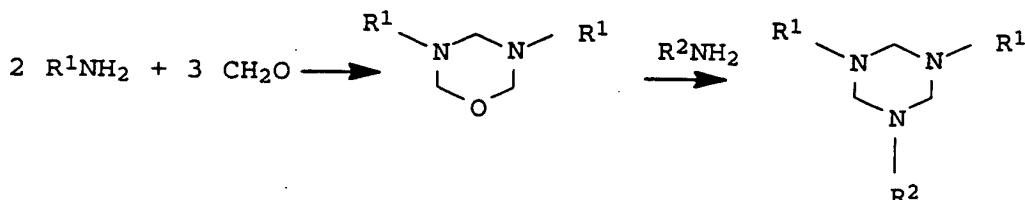
10

- a) Destillation des Produktes bei ausreichend kleinen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>.
- b) Durchführung der Reaktion mit einem großen Überschuß an dem Amin R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>, wenn das symmetrische Reaktionsprodukt abdestillierbar ist. Nach Destillation verbleibt dann das unsymmetrische Produkt.
- c) Selektive Kristallisation eines Produktes.
- d) Komplexierung des Gemisches an CrCl<sub>3</sub> und Trennung der Komplexe durch Säulenchromatographie.

20

2) Durch Umsetzung von einem Amin R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> mit einem Überschuß an Formaldehyd zu einem Gemisch aus symmetrisch substituiertem Produkt und dem entsprechenden 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan. In einem zweiten Schritt kann das 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan unter Normalbedingungen mit einem anderen Amin R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub> (evtl. unter Säurekatalyse) unter Ersatz von Sauerstoff gegen R<sup>2</sup>N umgesetzt werden. Die Trennung des Produktgemischs kann wie unter 1) erfolgen:

35



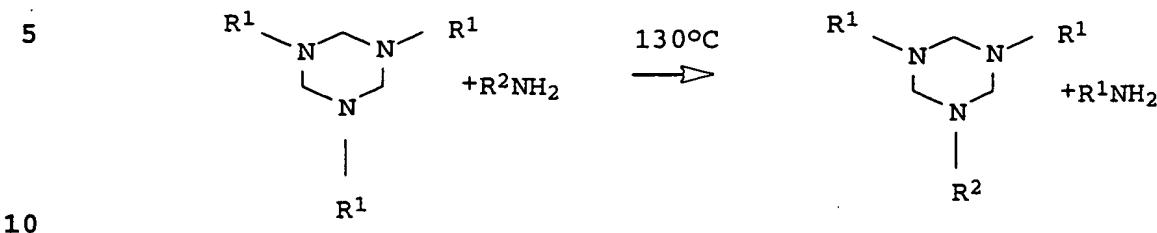
40

3) Durch Umsetzung eines symmetrischen Triazacyclohexans mit kleinem R<sup>1</sup> (Me oder Et) bei ca. 130°C mit einem anderen Amin R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub>. Bei dieser Temperatur entweicht R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> und ein Gemisch

45

7

der denkbaren unsymmetrischen Triazacyclohexane wird gebildet. Die Trennung erfolgt wie unter 1):



4) Durch Umsetzung zweier verschiedener symmetrischer Triaza-cyclohexane miteinander. In einer langsamen Reaktion kann ein Substituentenaustausch erfolgen. Die Produkte können wie unter 1) getrennt werden.

Durch diese Methoden lassen sich auch verbrückte Triazacyclohexane erhalten.

Durch die Verbrückung zweier Triazacyclohexanliganden lassen sich  
 einerseits chirale Komplexe erhalten, die zur Herstellung von  
 tattkischem Polypropylen vorteilhaft eingesetzt werden können.  
 Andererseits wird durch die Brücke auch ein Öffnungswinkel am ak-  
 tiven Zentrum des Katalysatorkomplexes vorgegeben, über welchen  
 sich weitere Polymerisationseigenschaften einstellen lassen. Be-  
 sonders bevorzugt sind daher auch Übergangsmetallkomplexe der  
 allgemeinen Formel I, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß m  
 gleich 2 ist und ein Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> von jeweils einem Triazacyclo-  
 hexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen  
 Triazacyclohexanrings ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen  
 darstellt.

Das erfindungsgem  e Verfahren zur Polymerisation von Olefinen  
35 l  t sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren  
kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur  
Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Poly-  
merisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgem  e verwen-  
deten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsver-  
fahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsver-  
fahren, in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Poly-  
merisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder  
bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-  
Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen  
45 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar,  
durchgefürt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisa-  
tionstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche

für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 380°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, so wie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifenreaktoren, besonders bevorzugt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α-Olefinen und polaren Comonomeren, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei besonders Ethylen und α-Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, aber auch Diene wie Butadien und polare Monomere wie Acrylsäureester und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-α-Olefinen einsetzt.

Die als Komponente (A) bezeichneten Metallkomplexe sind für sich teilweise nicht polymerisationsaktiv und müssen dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht werden, um Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 5 bis 30.

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane oder Borate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei substituierte Arylreste tragen. Als besonders geeignetes

Borat ist Dimethylaniliumtetrakis(pentafluorophenyl)borat zu nennen, als besonders bevorzugtes Boran Trispentafluorophenylboran.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtrifluorid oder Perchlorate eingesetzt werden.

Die Herstellung verschiedener Triazacyclohexan-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Den einfachsten Zugang stellt die Kondensationsreaktion von Aldehyden wie Formaldehyd mit entsprechend substituierten Aminen, insbesondere mit Alkylaminen, dar. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. in Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26 (1986) S. 3ff u. Ref.; 15 R=Octyl: D. Jamois et al J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 329 (1993), 1941-1958; A.G. Giumanini, G. Verardo et al. J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748, K. Bhatia, Exxon Chemical Patents inc., EP 620266 (1994); F. Seng, K. Ley, Bayer AG, DE 2431862 (1979); H.J. Ha, G.S. Nam, Korea Institute of Science and 20 Technology, DE 4100856 (1991) und H. Möhrle, D. Schnödelbach, Pharmazie 30 (1975), 699-706. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallchloride oder Metallcarbonyle mit dem Liganden umsetzt.

25 Außer zur Polymerisation können die erfundungsgemäß verwendeten Übergangsmetallkomplexe auch zur Trimerisierung von Olefinen, insbesondere von Ethylen eingesetzt werden. Erfundungsgemäß wurde die Verwendung eines Übergangsmetalls der allgemeinen Formel I, 30 bei dem mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist, gefunden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

35 Beispiel 1:

Herstellung von 1,3,5-Trioctyl-1,3,5-triazacyclohexan (OC<sub>3</sub>TAC)

100 g (0,774 mmol) Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mmol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 100 ml Methanol aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ent-

10

fernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 82,3 g (83 %) an.

#### Herstellung von $(\text{OC}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$

5

In einem Kolben wurden 662 mg (1,768 mmol)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  und 728 mg (1,855 mmol)  $\text{OC}_3\text{TAC}$  vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Fritte wurde der

10 Filterrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 885 mg (98 %).

#### Beispiel 2:

##### 15 Herstellung von 1,3,5-Tripentyl-1,3,5-triazacyclohexan) ( $\text{Am}_3\text{TAC}$ )

4,35 g (49,9 mmol) n-Pentylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 1,44 g (48 mmol) Paraformaldehyd in 50 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt,

20 wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 50 ml Methanol aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ent-

25 fernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4,47 g (15 mmol; 94 %) an.

#### Herstellung von $(\text{Am}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$

30 In einem Kolben wurden 532 mg (1,42 mmol)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  und 458 mg (1,54 mmol)  $\text{Am}_3\text{TAC}$  vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Fritte wurde der Filterrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 557 mg (86 %).

#### Beispiel 3:

##### Polymerisationen:

40

In einem 1-l-Autoklaven wurden die entsprechende MAO-Menge (als 30 %ige Lösung in Toluol, Hersteller: Albemarle) und 400 ml Isobutan vorgelegt. Nach Aufpressen von Ethylen bei zu einem Druck von 40 bar und Temperieren auf 70°C wurden jeweils die entsprechende Katalysatormenge über eine Schleuse zugegeben. Nach

45 60 min wurden die Polymerisationen durch Entspannen abgebrochen.

11

Daten zu den Polymerisationsbedingungen und den Produkteigen-  
schaften können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

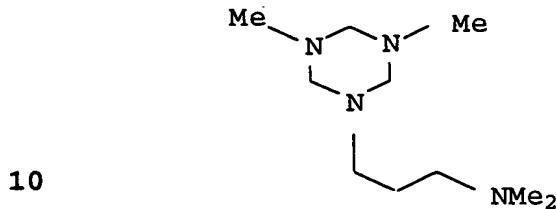
45

Tabelle 1:

Probe	Menge	MAO	Al:Cr	T <sub>Poly</sub>	Prod.	Aktivität	Ausbeute	Dichte	Eta	Mw	Mn	Q
Komplex	[mg]	[mmol]		[°C]	g/gcat	kg/molCr/h	[g] (min)	g/cm <sup>3</sup>	d1/g	g/mol	g/mol	-
(Am <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	49 (107µmol)	35	325	70	1510	4130	74 (10')	0,9741	0,34	5282	1345	3,93
(Oc <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	6 (10µmol)	5	500	70	25500	14844	153 (60')	0,9585	0,73	39792	10608	3,75
(Am <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	6 (13µmol)	5	384	70	28700	13083	172 (60')	0,966	1,21	40165	8894	4,52

**Beispiel 4**  
**Herstellung von Me<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)TAC**

5



Zu einer Mischung von 50 ml Methylaminlösung in Wasser (40 %, 580 mmol) und 34 ml N,N-Dimethyl-trimethylen-diamin (276 mmol) wurden unter Eiskühlung 140 g Formaldehydlösung in Wasser (37 %, 1.73 mol) gegeben. Innerhalb von 2 h wurden 250 g KOH zugegeben und noch 20 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, eingeengt und bei ca. 10<sup>-2</sup> Torr fraktioniert destilliert. Bei 50-60°C wurde das rohe Produkt als farblose Flüssigkeit abdestilliert.

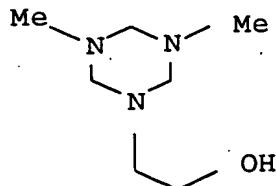
Ausbeute 9 g (16 %)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHZ): 3.03s (4H, MeNCH<sub>2</sub>NR), 2.95s (2H, MeNCH<sub>2</sub>NMe), 2.34t (J= 7.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.08t (J= 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 2.01s (6H, MeN), 1.98s (6H, NMe<sub>2</sub>), 1.42m (2H, CCH<sub>2</sub>C)

**Beispiel 5**  
**Herstellung von Me<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)TAC**

30

35



1 ml Ethanolamin (17 mmol) wurden in 80 ml Me<sub>3</sub>TAC gelöst und 12 h lang auf 130°C erwärmt (Gasentwicklung). Nach Abdestillieren des überschüssigen Me<sub>3</sub>TAC (60°C/ 0.01 Torr) wurden 2 g Rohprodukt erhalten. Es wurden 10 ml Methylamin (40 % in Wasser) zugegeben, 12 h lang gerührt und dann wieder im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch kurzes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner im Vakuum umkondensiert.

Ausbeute: 1.2 g (46 %) eines farblosen Öls.

## 14

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHZ): 5.35br (1H, HO), 3.50t (2H, HOCH<sub>2</sub>), 3.14br (6H, NCH<sub>2</sub>N), 2.79t (2H, NCH<sub>2</sub>), 1.97s (6H, NMe<sub>2</sub>)

## Beispiel 6

5 Analog zu Beispiel 5 wurden aus 1 ml Ethanolamin (17 mmol) und 80 ml Et<sub>3</sub>TAC 1.4 g ET<sub>2</sub>(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)TAC gewonnen:

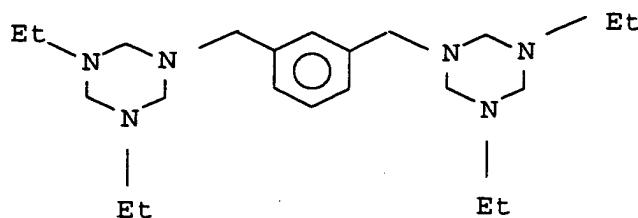
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHZ): 5.74br (1H, HO), 3.62t (2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.29br (6H, NCH<sub>2</sub>N), 2.85t (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.24t (4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10 0.99q (4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),

## Beispiel 7

Herstellung von 1,3 Di-(1-methylen-3,5-diethyl-1,3,5-triazacyclohexyl)-benzol

## 15

20



95 ml Ethylamin (70 % in Wasser, 1.13 mol) und 9 ml m-Xylylamin 25 (0,07 mol) wurden in 150 ml Ethanol gelöst und unter kräftigem Rühren und Wasserkühlung 39 g Paraformaldehyd (1.3 mol) zugegeben. Als alles Paraformaldehyd gelöst und die Mischung auf 20°C abgekühlt war, wurden das Lösungsmittel und Et<sub>3</sub>TAC bei 30 70°C/0.01 Torr abdestilliert. Die verbleibende farblose, viskose Flüssigkeit wurde mit dem Bunsenbrenner im Vakuum bis zu beginnendem Rauchen erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Öl in 50 ml Ether 35 gelöst und durch eine kurze Säule mit neutralem Aluminiumoxid filtriert. Zum Trocken wurde die Lösung mit etwas Natrium über Nacht gerührt, erneut durch Aluminiumoxid filtriert und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 22 g (86 %)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHZ): 7.1-6.7 (4H, aromatische CH), 3.60t (4H, NCH<sub>2</sub>), 3.29br (6H, NCH<sub>2</sub>N), 2.42t (8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.99q (12H, 40 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

15

**Beispiel 8**

Herstellung von 1,3-Di-(1-methylen-3,5-dimethyl-1,3,5-triazacyclohexyl)-benzol

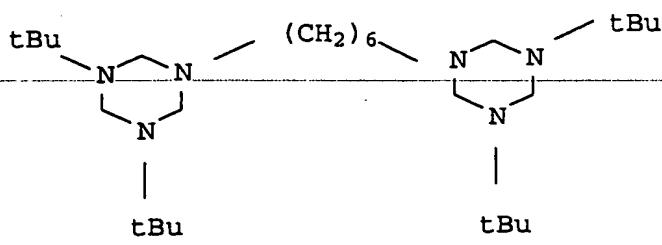
5 Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 7

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 7.4-6.9 (4H, aromatische CH), 3.67t (4H, NCH<sub>2</sub>), 3.19br (6H, NCH<sub>2</sub>N), 2.16s (12H, NMe<sub>2</sub>)

**10 Beispiel 9**

Herstellung von 1,6-Di-(1-3,5-di-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexyl)-hexan

15



20

Zu 39 g tBuNH<sub>2</sub> (535 mmol) und 1.2 g 1,6-Diaminohexan (10 mmol) wurden unter Wasserkühlung 15 g Paraformaldehyd (500 mmol) gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurden 7.5 g KOH zugefügt und weitere 25 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde abgenommen und bei 100°C/0,01 Torr tBu<sub>3</sub>TAC abdestilliert. Der Rückstand wurde in 10 ml Pentan aufgenommen, filtriert und die Lösung auf -78°C (Trockeneis) gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt, erneut mit 10 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert und im 30 Vakuum getrocknet.

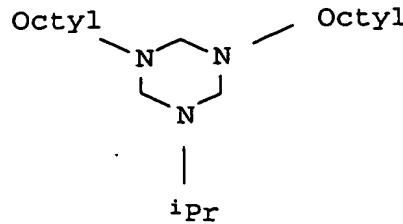
Ausbeute 2.6 g (50 %) eines farblosen Feststoffs, Fp. 85-90°C

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 3.44 br (4H, tBuNCH<sub>2</sub>NtBu), 3.33br (8H, tBuNCH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 2.39t (4H, NCH<sub>2</sub>), 1.2-1.3m (8H, CH<sub>2</sub>), 0.98s (18H, 35 tBu)

**Beispiel 10**

Herstellung von 1-Isopropyl-3,5-octyl-1,3,5-triazacyclohexan

40



45

16

130g n-Octylamin (1.0 mol) wurden zu 120 g Formalin (37 % in Wasser) und 200 ml Methanol gegeben (Erwärmung) und 2h im Wasserbad gerührt. Nach Zugabe von 400 ml Hexan wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittel 5 befreit. Es wurden 150 g eines farblosen Öls erhalten, daß gemäß NMR aus einem Gemisch von  $Oc_3TAC$  und 1-3,5-Dioctyl-oxa-3,5-diaza-cyclohexan besteht.

2.2 g dieser Mischung wurden mit 0.8 g Isopropylamin und etwas p-  
10 Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 2 Tagen wurde die Mischung mit wässriger KOH, dann mit Wasser gewaschen, in Pentan gelöst, durch Aluminiumoxid filtriert und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Es verblieb ein Gemisch aus hauptsächlich  $Oc_3TAC$  und  $iPrOc_2TAC$ .

15 Eine Lösung des Gemisches in Toluol wurde mit Natrium getrocknet, filtriert, mit überschüssigem  $CrCl_3$  und etwas Zink-Pulver versetzt und bis zum Siedepunkt erhitzt. Das  $CrCl_3$  ging in Lösung (violett). Nach Abkühlen wurde erst mit  $CHCl_3$ , dann mit Aceton auf einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Die getrennten violetten  
20 Banden von [ $Oc_3TAC CrCl_3$ ] und [ $iPrOc_2TAC CrCl_3$ ] wurden gesammelt und das Lösungsmittel entfernt.

25

30

35

40

45

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches die folgenden Komponenten enthält:

10

- A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome 15 ersetzt sind, und
- B) gewünschtenfalls eine Aktivatorbindung.

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)